

IFW

**IN THE UNITED STATES PATENT  
AND TRADEMARK OFFICE**

Serial No. : 10/606,706  
Applicants : Eiki YASUKAWA et al.  
Filed : June 25, 2003  
For : NON-AQUEOUS ELECTROLYTE  
AND LITHIUM SODIUM BATTERY  
Art Unit : 1745  
Examiner : Julian A. MERCADO  
Docket No. : 03248C/HG  
Confirm. No.: 5090  
Customer No.: 01933

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

S I R :

Enclosed are certified copies of the following priority documents for which priority is claimed under 35 USC 119:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO.</u>	<u>FILING DATE</u>
Japan	2001-000080	January 4, 2001
Japan	2001-000081	January 4, 2001
Japan	2001-372549	December 6, 2001
Japan	2001-372550	December 6, 2001
Japan	2001-388034	December 20, 2001
Japan	2001-388035	December 20, 2001

Respectfully submitted,

Frishauf, Holtz, Goodman  
& Chick, P.C.  
220 Fifth Avenue, 16th Fl.  
New York, NY 10001-7708  
Tel. Nos. (212) 319-4900  
(212) 319-4551/Ext. 219  
Fax No.: (212) 319-5101  
E-Mail Address: BARTH@FHGC-LAW.COM  
RSB/ddf/Encs.

Richard S. Barth  
Reg. No. 28,180

**BEST AVAILABLE COPY**

**CERTIFICATE OF MAILING**

I hereby certify this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as First Class mail in an envelope addressed to:  
Commissioner for Patents,  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450  
on the date noted below.

Attorney: Richard S. Barth

Dated: March 27, 2006

In the event that this Paper is late filed, and the necessary petition for extension of time is not filed concurrently herewith, please consider this as a Petition for the requisite extension of time, and to the extent not tendered by check attached hereto, authorization to charge the extension fee, or any other fee required in connection with this Paper, to Account No. 06-1378.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 1 年   1 月   4 日  
Date of Application:

願 番 号      特 願 2 0 0 1 - 0 0 0 0 8 0  
Application Number:

特 許 種 別 (T. 10/C):      [ J P 2 0 0 1 - 0 0 0 0 8 0 ]

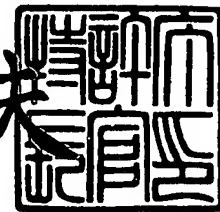
願 人      三 菱 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年   7 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号   出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 8 6 9 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 KP-10041

【提出日】 平成13年 1月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 安川 栄起

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 島 邦久

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 小湊 あさを

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 石垣 憲一

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社筑波研究所内

    【氏名】 王 献明

【特許出願人】

    【識別番号】 000005968

    【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100078662

【弁理士】

【氏名又は名称】 津国 肇

【電話番号】 03(3502)7212

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 023836

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9405339

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極；リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物若しくは化合物又はリチウム金属若しくはリチウム合金から選ばれる材料を含む負極；及びリチウム塩と非水溶媒からなる非水系電解液；を少なくとも備えたリチウム二次電池用非水系電解液であって、リチウム塩が、（a）環状カルボン酸エステルと、（b）鎖状リン酸エステルとを含む非水溶媒に溶解され、更に、該非水溶媒に（c）一般式（I）：

【化 1】



（式中、 $\text{R}^1$ は炭素数 2～8 のアルキレン基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素数 1～4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び／又はフッ素置換アルキル基を表す）で示される環状リン酸エステルが添加されていることを特徴とする非水系電解液。

【請求項 2】 非水溶媒が、（a）成分及び（b）成分の合計量における割合として、

（a）環状カルボン酸エステル 40～90 容量％と、

（b）鎖状リン酸エステル 10～60 容量％と

を含む非水溶媒である、請求項 1 記載の非水系電解液。

【請求項 3】 一般式（I）で示される環状リン酸エステルの添加量が、リチウム塩が該非水溶媒に溶解された非水電解液と一般式（I）で示される環状リン酸エステルの合計量の 0.1～10 重量％である、請求項 1 又は 2 記載の非水系電解液。

【請求項 4】 環状カルボン酸エステルが、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、及び  $\epsilon$ -カプロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の非水系電解液。

【請求項 5】 鎖状リン酸エステルが、一般式 (II) :

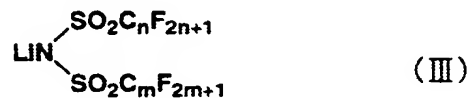
【化 2】



(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ～ 4 の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び／又はフッ素置換アルキル基を表し、 $\text{R}^3 + \text{R}^4 + \text{R}^5$ の炭素数の合計が 3 ～ 7 である) で示されるリン酸エステルである、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の非水系電解液。

【請求項 6】 リチウム塩が、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 又は一般式 (III) :

【化 3】



(式中、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立して、1 ～ 4 の整数を表す) で示される有機酸リチウム塩である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の非水系電解液。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の非水系電解液を含む、リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極；リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物若しくは化合物又はリチウム金属又はリチウム合金から選ばれる材料を含む負極；及びリチウム塩と非水溶媒からなる非水系電解液；を少なくとも備えたりチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用非水系電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。詳しくは、特定の鎖状リン酸エステルを含む特定の非水溶媒に、溶質のリチウム塩を溶解し、特定の環状リン酸エステル化合物を添加した非水系電解液、及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

本発明の非水系電解液は、難燃性（自己消火性）を有し、高い導電率及び電気化学的安定性とを兼ね備え、本電解液を使用した二次電池においては、優れた電池充放電特性と共に、電池の熱分解時における分解速度（発熱速度、圧力上昇速度）が抑制された安全性の極めて高い二次電池が提供可能となる。

### 【0003】

#### 【従来の技術】

負極活物質として黒鉛等の炭素材料、正極活物質として $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム遷移金属複合酸化物を用いたりチウム二次電池は、4V級の高い電圧と高エネルギー密度を有する新しい小型の二次電池として急激に成長している。このようなリチウム二次電池の電解液は、一般的に、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の高誘電率溶媒に、低粘度溶媒である炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等を混合して成る有機溶媒にリチウム塩を溶解したものが用いられている。

### 【0004】

有機非水電解液を用いたりチウム電池において、電池の破損又は何らかの原因による電池内部における圧力上昇のため電解液が漏洩した場合、電解液が引火燃焼する危険がある。

### 【0005】

そこで、有機非水電解液に難燃化剤を配合し、難燃性を付与する研究が精力的に進められている。リチウム電池用難燃性電解液として、リン酸エステルを用いることは公知である。例えば、特開昭58-206078号公報、特開昭60-23973号公報、特開昭61-227377号公報、特開昭61-284070号公報及び特開平4-184870号公報には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリス（2-クロロエチル）のような $\text{O}=\text{P}(\text{OR})_3$ 型リン酸エステルを用いることが開示されている。更に、特開平8-88023号公報には、上記Rの少なくとも1個がハロゲン置換アルキルである、自己消火性を有する電解液が開示されている。

### 【0006】

しかしながら、これらに用いられているリン酸エステルのうち、リン酸トリメ

チルを配合した電解液は、優れた難燃性を発現するが、電池に用いる負極の材質によってはリン酸トリメチルが還元分解されやすく、電解液へのリン酸トリメチルの配合量を増やす必要があり、また負極として天然黒鉛や人造黒鉛を用いた場合には、電池の充放電特性、例えば充放電効率及び放電容量が、最近要求されている特性を満足するものとはならない。

#### 【0007】

また、分子中に塩素や臭素のようなハロゲン原子を有するリン酸エステルは、耐酸化還元性が劣り、高電圧を発生する4V級二次電池等に適用した場合は、十分な充放電特性をもつ電池が得られない。更に、不純物として存在する微量の遊離ハロゲンイオンが、正極集電対として用いるアルミニウムを腐食させて、電池特性を劣化させる原因となる。また、先に引用した特開平4-184870号公報には、環状リン酸エステルを電解液として用いることが開示されている。また、特開平11-67267号公報には、該環状リン酸エステル20～55容量%を、環状炭酸エステルと併用するリチウム電池用電解液が開示されているが、20容量%以上の環状リン酸エステルを配合する場合、配合量の増大に伴い、導電率が低下するという欠点がある。

#### 【0008】

特開平11-260401号公報及び特開2000-12080号公報には、リン酸エステルをビニレンカーボネート誘導体や特定の環状炭酸エステルと併用することにより、電解液が難燃性となり、電池の充放電特性が改善されることが開示されている。しかしながら、リチウム二次電池の誤用・濫用時には、電池が高温雰囲気下に置かれたり、電池の内部短絡や外部短絡などにより電池自身が高温状態に達する場合は考えられ、電池の熱分解反応が起こることが示唆されている。電池が100℃以上の高温状態に置かれた場合には、これまでに提案されているような、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等を主溶媒とする電解液では、極めて大きな発熱と分解ガスなどが発生する可能性が示唆されている。したがって、電池の安全性を向上する観点から電池熱分解速度が抑制された難燃性電解液が切望されている。

#### 【0009】



## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題点を解決するためになされたものであり、電解液に難燃性（自己消火性）を付与すると共に、導電率が高く、電気化学的にも安定なリチウム二次電池用電解液、及びこれを用いた、充放電特性に優れ、かつ電池の熱分解時において熱分解速度が抑制された、安全性と信頼性を兼ね備えたりチウム二次電池を提供することを目的とする。

## 【0010】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、環状カルボン酸エステルと鎖状リン酸エステルとを含む非水溶媒に、溶質のリチウム塩を溶解し、かつ、特定の環状リン酸エステルを添加することにより、難燃性（自己消火性）を有し、かつ導電率、及び電気化学的安定性に優れた電解液が得られると共に、本電解液を使用した二次電池においては、優れた電池充放電特性と共に、電池の熱分解時における分解速度（発熱速度、圧力上昇速度）が抑制された安全性の極めて高い二次電池が実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

## 【0011】

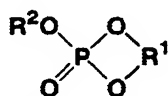
したがって、本発明は、

リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極；リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物若しくは化合物又はリチウム金属若しくはリチウム合金から選ばれた材料を含む負極；及びリチウム塩と非水溶媒からなる非水系電解液；を少なくとも備えたりチウム二次電池用の非水系電解液であって、

リチウム塩が、（a）環状カルボン酸エステルと、（b）鎖状リン酸エステルとを含む非水溶媒に溶解され、更に、該非水溶媒に（c）一般式（I）：

## 【0012】

## 【化4】



(I)

## 【0013】

(式中、 $R^1$ は炭素数2～8のアルキレン基を表し、 $R^2$ は炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び／又はフッ素置換アルキル基を表す)で示される環状リン酸エステルが添加されている非水系電解液、及びそれを含むリチウム二次電池である。

#### 【0014】

非水溶媒は、(a)及び(b)成分の合計量における割合として、(a)環状カルボン酸エステル40～90容量%と(b)鎖状リン酸エステル10～60容量%とを含む非水溶媒である。

#### 【0015】

一般式(I)の環状リン酸エステルの添加量は、リチウム塩が該非水溶媒に溶解された非水電解液と一般式(I)で示される環状リン酸エステルの合計量の0.1～10重量%である。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

(非水系電解液)

本発明の非水系電解液は、リチウム塩、(a)環状カルボン酸エステルと(b)鎖状リン酸エステルとを含む非水溶媒、及び(c)一般式(I)の環状リン酸エステルを含む。

#### 【0017】

本発明の環状カルボン酸エステル(a)は、例えば $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -オクタノラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、及び $\epsilon$ -カプロラクトン等を挙げることができ、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンが好ましい。これらは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

#### 【0018】

本発明の鎖状リン酸エステル(b)としては、好ましくは炭素数1～4のアルキル基を有するリン酸トリアルキルを挙げることができるが、特に好ましくは、

式 (II) :

【0019】

【化5】



【0020】

(式中、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$ はそれぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び／又はフッ素置換アルキル基を表し、 $\text{R}^3 + \text{R}^4 + \text{R}^5$ の炭素数の合計が3～7である)で示されるリン酸エステルである。

【0021】

式 (II) の  $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  が表すアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基を挙げることができる。また、 $\text{R}^3 \sim \text{R}^5$  が表すフッ素置換アルキル基は、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基等を挙げることができる。

【0022】

フッ素を含まない鎖状リン酸エステルの具体例としては、リン酸メチルエチルプロピル、リン酸メチルエチルブチル、リン酸エチルプロピルブチル、リン酸メチルプロピルブチル、リン酸メチルジエチル、リン酸メチルジプロピル、リン酸メチルジブチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸ジメチルブチル、リン酸トリメチル、リン酸エチルジプロピル、リン酸エチルジブチル、リン酸ジエチルプロピル、リン酸ジエチルブチル、リン酸トリエチル、リン酸プロピルジブチル、リン酸ジプロピルブチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチルである。

【0023】

好ましいフッ素を含まない鎖状リン酸エステルとしては、式 (II) の鎖状リン酸エステルであり、リン酸メチルエチルプロピル、リン酸メチルエチルブチル、リン酸メチルジエチル、リン酸メチルジプロピル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸ジメチルブチル、リン酸トリメチル、リン酸ジエチ

ルプロピル、リン酸トリエチルを挙げることができ、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸ジメチルプロピル、リン酸メチルジエチルは、特に好ましい。

#### 【0024】

フッ素置換の鎖状酸エステルの具体例としては、例えばリン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルメチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルメチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジエチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジエチル、リン酸トリフルオロエチルエチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルプロピル、リン酸トリフルオロエチルエチルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルエチルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルエチルブチル、リン酸トリフルオロエチルジプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルジプロピル、リン酸ヘプタフルオロブチルジプロピル、リン酸トリフルオロエチルプロピルブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルプロピルブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルプロピルブチル、リン酸トリフルオロエチルジブチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジブチル、リン酸ヘプタフルオロブチルジブチル等を挙げることができ、例えばリン酸トリフルオロエチルジメチル、リン酸ペンタフルオロプロピルジメチル、リン酸トリフルオロエチルメチルエチル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルエチル、リン酸トリフルオロエチルメチルプロピル、リン酸ペンタフルオロプロピルメチルプロピルが好ましい。

#### 【0025】

本発明の鎖状リン酸エステルは、単独で、又は2種以上を混合して用いることもできる。

#### 【0026】

本発明の非水溶媒は、(a) 及び (b) 成分を含み、(a) 成分及び (b) 成分の合計量における割合は、(a) 成分: 40~90 容量% 及び (b) 成分: 10~60 容量%、好ましくは (a) 成分: 40~85 容量% 及び (b) 成分: 15~60 容量%、更に好ましくは (a) 成分: 45~85 容量% 及び (b) 成分: 15~55 容量% である。

#### 【0027】

なお、上記の容量比において、各成分の体積比としては、25℃で測定した値を用いる。また、炭酸エチレンのように室温で固体のものは、融点まで加熱して溶融状態で測定した値を用いる。

#### 【0028】

本発明の非水溶媒は、上記の (a) 及び (b) 成分に加えて、本発明の特徴を損なわない範囲で、リチウム二次電池用電解液として従来より知られているその他の有機溶媒を、混合して用いることもできる。

#### 【0029】

本発明の非水電解液は、上記非水溶媒に、式 (I) :

#### 【0030】

#### 【化6】



#### 【0031】

(式中、R<sup>1</sup>は炭素数2~8のアルキレン基を表し、R<sup>2</sup>は炭素数1~4の直鎖状又は分枝状のアルキル基及び／又はフッ素置換アルキル基を表す)の環状リン酸エステルが添加される。

#### 【0032】

式 (I) の R<sup>1</sup> は、直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、その具体例としては、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、1,1-ジメチルエチレン基、ペンタメチレン基、1,1,2-トリメチルエチレン基、ヘキサメチレン基、テトラメチルエチレン基、ヘプタメチレン基

、オクタメチレン基等を挙げることができ、エチレン基が好ましい。

### 【0033】

式(I)の $R^2$ は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキル基及び／又はフッ素置換アルキル基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロイソプロピル基及びヘプタフルオロブチル基を挙げることができ、メチル基、エチル基が好ましい。

### 【0034】

式(I)の環状リン酸エステルの具体例としては、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル、リン酸エチレンー $n$ ープロピル、リン酸エチレンイソプロピル、リン酸エチレンー $n$ ーブチル、リン酸エチレンー $sec$ ーブチル、リン酸エチレンー $t$ ーブチル、リン酸プロピレンメチル、リン酸プロピレンエチル、リン酸プロピレンー $n$ ープロピル、リン酸プロピレンイソプロピル、リン酸プロピレンー $n$ ーブチル、リン酸プロピレンー $sec$ ーブチル、リン酸プロピレンー $t$ ーブチル、リン酸トリメチレンメチル、リン酸トリメチレンエチル、リン酸トリメチレンー $n$ ープロピル、リン酸トリメチレンイソプロピル、リン酸トリメチレンー $n$ ーブチル、リン酸トリメチレンー $sec$ ーブチル、リン酸トリメチレンー $t$ ーブチル、リン酸ブチレンメチル、リン酸ブチレンエチル、リン酸ブチレンー $n$ ープロピル、リン酸ブチレンイソプロピル、リン酸ブチレンー $n$ ーブチル、リン酸ブチレンー $sec$ ーブチル、リン酸ブチレンー $t$ ーブチル、リン酸イソブチレンメチル、リン酸イソブチレンエチル、リン酸イソブチレンー $n$ ーブチル、リン酸イソブチレンー $sec$ ーブチル、リン酸イソブチレンー $t$ ーブチル、リン酸テトラメチレンメチル、リン酸テトラメチレンエチル、リン酸テトラメチレンー $n$ ープロピル、リン酸テトラメチレンイソプロピル、リン酸テトラメチレンー $n$ ーブチル、リン酸テトラメチレンー $sec$ ーブチル、リン酸テトラメチレンー $t$ ーブチル、リン酸ペンタメチレンメチル、リン酸ペンタメチレンエチル、リン酸ペンタメチレンー $n$ ープロピル、リン酸ペンタメチレンイソプロピル、リン酸ペンタメチレンー $n$ ーブチル、リン酸ペンタメチレンー $sec$ ーブチル、リン酸ペンタメチレンー $t$ ーブチル、リン酸トリメチルエチレンメチル、リン酸トリメチルエチレンエチ

ル、リン酸トリメチルエチレン-*n*-プロピル、リン酸トリメチルエチレンイソプロピル、リン酸トリメチルエチレン-*n*-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-*sec*-ブチル、リン酸トリメチルエチレン-*t*-ブチル、リン酸ヘキサメチレンメチル、リン酸ヘキサメチレンエチル、リン酸ヘキサメチレン-*n*-プロピル、リン酸ヘキサメチレンイソプロピル、リン酸ヘキサメチレン-*n*-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-*sec*-ブチル、リン酸ヘキサメチレン-*t*-ブチル、リン酸テトラメチルエチレンメチル、リン酸テトラメチルエチレンエチル、リン酸テトラメチルエチレン-*n*-プロピル、リン酸テトラメチルエチレンイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレン-*n*-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-*sec*-ブチル、リン酸テトラメチルエチレン-*t*-ブチル、リン酸ヘプタメチレンメチル、リン酸ヘプタメチレンエチル、リン酸ヘプタメチレン-*n*-プロピル、リン酸ヘプタメチレンイソプロピル、リン酸ヘプタメチレン-*n*-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-*sec*-ブチル、リン酸ヘプタメチレン-*t*-ブチル、リン酸オクタメチレンメチル、リン酸オクタメチレンエチル、リン酸オクタメチレン-*n*-プロピル、リン酸オクタメチレンイソプロピル、リン酸オクタメチレン-*n*-ブチル、リン酸オクタメチレン-*sec*-ブチル、リン酸オクタメチレン-*t*-ブチル等を挙げることができ、リン酸エチレンメチル及びリン酸エチレンエチルが好ましい。

### 【0035】

式(I)のフッ素置換環状リン酸エステルの具体例としては、例えばリン酸エチレントリフルオロエチル、リン酸エチレンペンタフルオロプロピル、リン酸エチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸エチレンヘプタフルオロブチル、リン酸プロピレントリフルオロエチル、リン酸プロピレンペンタフルオロプロピル、リン酸プロピレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸プロピレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ブチレントリフルオロエチル、リン酸ブチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ブチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ブチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチレントリフルオロ

エチル、リン酸テトラメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ジメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸ジメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ジメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ペンタメチレントリフルオロエチル、リン酸ペンタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ペンタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ペンタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸トリメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸トリメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸トリメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘキサメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘキサメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘキサメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸テトラメチルエチレントリフルオロエチル、リン酸テトラメチルエチレンペンタフルオロプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸テトラメチルエチレンヘプタフルオロブチル、リン酸ヘプタメチレントリフルオロエチル、リン酸ヘプタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸ヘプタメチレンヘプタフルオロブチル、リン酸オクタメチレントリフルオロエチル、リン酸オクタメチレンペンタフルオロプロピル、リン酸オクタメチレンヘキサフルオロイソプロピル、リン酸オクタメチレンヘプタフルオロブチル等を挙げることができ、リン酸エチレントリフルオロエチルが好ましい。

#### 【0036】

本発明の非水電解液中の式 (I) の環状リン酸エステルの添加量は、好ましくは、上記非水溶媒と一般式 (I) の環状リン酸エステルの合計量に基づいて、0.1～10重量%であり、好ましくは、0.5～10重量%であり、更に好ましくは、1～10重量%が好ましい。

#### 【0037】

本発明において、環状リン酸エステルは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。このような環状リン酸エステルを非水溶媒に添加することは



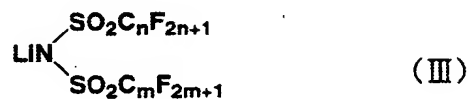
、該非水溶媒を用いる際に生じる電池の充放電特性（充放電効率、充放電容量）を改善する効果がある。

## 【0038】

本発明の非水電解液の溶質であるリチウム塩としては、無機リチウム塩又は一般式 (III) :

## 【0039】

## 【化7】



## 【0040】

（式中、 $m$ 及び $n$ は、それぞれ独立して、1～4の整数を表す）で示される有機酸リチウム塩を用いることができる。

## 【0041】

本発明の無機リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 又は $\text{LiBF}_4$ を挙げることができる。一般式 (III) の有機酸リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_3\text{F}_7) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 等を挙げることができ、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3) \cdot (\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ が好ましい。

## 【0042】

本発明の電解液の溶質として、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ の無機酸リチウム塩又は前記式 (III) で示される有機酸リチウム塩を、上記非水溶媒に溶解し、更に式 (I) の環状リン酸エステルを添加することにより、高い導電率を有し電気化学的に優れた電解液を得ることができるとともに、充放電容量及び充放電サイクル特性に優れた電池を得ることができる。

## 【0043】

本発明のリチウム塩は、電解液中の溶質濃度が、通常、 $0.5 \sim 2 \text{ mol/dm}^3$ 、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ となるように使用される。 $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 未満又は $2 \text{ mol/dm}^3$ を超える範囲では、電解液の導電率が低下するため好ましくない。

#### 【0044】

(リチウム二次電池)

本発明のリチウム二次電池は、上記の非水系電解液と、負極及び正極を含んで構成される。

#### 【0045】

電池を構成する負極材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能な黒鉛、難黒鉛化性炭素及び非晶質炭素、あるいは、リチウム金属及びリチウムとアルミニウム、錫、亜鉛、銀、鉛等の金属との合金等を用いることができる。これらの負極材料は二種類以上混合して用いても良い。負極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点とコストの点から銅箔が好ましい。

#### 【0046】

電池を構成する正極材料としては、リチウムマンガ氧化物、リチウムコバルト氧化物、リチウムニッケル氧化物等のリチウム遷移金属複合氧化物材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能であり、前記のリチウム遷移金属複合氧化物が好ましいものである。正極の形状は、特に限定されるものではなく、例えば、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。正極集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

#### 【0047】

電池の形状は、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータ

イプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンドertype、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等公知のものが使用可能である。電池を構成するセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン为原料とする多孔性シート又は不織布等が使用可能である。

#### 【0048】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に制約されるものではない。

なお、電解液の性能及び電池性能は以下の方法で評価した。

#### 【0049】

##### 1. 電解液の自己消火性評価:

幅15mm、長さ300mm、厚さ0.19mmの短冊状のガラス繊維濾紙を、電解液の入ったビーカーに10分間以上浸して、電解液をガラス繊維濾紙に十分に含浸させた。次に、ガラス繊維濾紙に付着した過剰の電解液を、ビーカーの縁で除いた後、ガラス繊維濾紙の一端をクリップで挟み垂直に吊した。この下端よりライター類の小ガス炎で約3秒間加熱し、火源を取り除いた状態、での自己消火性の有無、及び消火するまでの時間を測定した。

#### 【0050】

##### 2. 電解液の導電率の測定:

東亜電波工業(株)製の導電率計CM-30S及び電導度セルCG-511Bを用いて、25℃における導電率を測定した。

#### 【0051】

##### 3. 電池充放電特性の測定:

##### <負極の作製>

負極は、以下のようにして作製した。負極活物質としての炭素材料に、結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比90:10の比率で混合し、これを溶剤(N-メチルピロリドン)に分散させてスラリーとした後、集電体としての銅箔に両面塗布して乾燥させ、負極シートを得た。得られた負極シートを巾20mm、長さ1

50mmに切断して負極とした。

#### 【0052】

##### <正極の作製>

正極は、以下のようにして作製した。正極活物質としてのリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) に、導電剤としてのアセチレンブラックと結着剤としてのフッ素樹脂とを、重量比で90:5:5で混合し、これをN-メチルピロリドンに分散させてスラリーとしたものを、正極集電体としてのアルミニウム箔に両面塗布して乾燥させ、正極シートを得た。得られた正極シートを巾20mm、長さ150mmに切断して正極とした。

#### 【0053】

##### <電池の作製>

前記のようにして得られた負極、及び正極にそれぞれ電極端子を取り付け、巾25mm、長さ200mmの多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレータを介して捲回し、電池充放電特性評価用の素子を作製した。この素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、電極端子付き密閉セルに収容し、該非水電解液を注入した後、電池内の気密性を保持した。充電は、4.2V、50mA定電流定電圧充電方法で行い、8時間経過した時点で終了とした。放電は、10mAの定電流で行い、電圧が2.5Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルによって、充放電特性の測定を行った。このようにして作製された素子の電池放電容量は、約50mAhである。

#### 【0054】

##### 4. 電池の熱安定性（熱分解速度）の測定：

##### <充電電池の作製>

前記のようにして得られた電池充放電特性評価用の素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、電極端子付き密閉セルに収容し、該非水電解液を注入した後、電池内の気密性を保持した。充電は、4.2V、50mA定電流定電圧充電方法で行い、8時間経過した時点で終了とし、放電は、10mAの定電流で行い、電圧が2.5Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルを2回繰り返した後、4.2V終止電圧で終了し、充電状態の電池素子を作製した。このようにして作製された

電池素子の充電容量は、約 50mAh である。

【0055】

＜電池熱安定性の測定＞

電池熱安定性の測定は、上記のようにして得られた充電電池素子を、乾燥アルゴン雰囲気下で、所定の高圧密閉セル（耐圧  $105 \times 105$  Pa）に収容し、高温高圧熱量計（SYSTAG社製 Radex-solo）を用いて、 $25^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$  の温度範囲を  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で昇温した時の電池の熱分解過程における発熱速度、及び圧力上昇速度を測定して、電池の熱安定性（熱分解速度）を測定した。

【0056】

実施例 1～8 及び比較例 1～3

第 1 表に示す非水系混合溶媒に第 1 表に示す溶質及び添加剤を溶解して、溶質濃度が  $1\text{ mol}/\text{dm}^3$  電解液を調製した。次に、この電解液の自己消火性（難燃性）及び導電率を測定した。更に、負極活物質として人造黒鉛を、正極活物質に  $\text{LiCoO}_2$  を用いた円筒型電池素子を作製し、第 1 表に示す電解液を用いて充放電容量及び電池の熱安定性を測定した。その結果を第 1 表に示した。また、実施例 1 の電解液を用いて作製した円筒型電池素子の初回充放電曲線の結果を図 1 に、及び充電電池素子の熱安定性（発熱温度及び圧力変化）の結果を図 2 a 及び図 2 b に示した。

【0057】

【表 1】

第 1 表

		電解液			添加剤		導電率 (mS/cm)	自己 消火性 (sec)	放電 容量 (mAh)	発熱 速度 ℃/min	圧力上 昇速度 x10 <sup>3</sup> Pa /min
		溶質	溶媒	体積比	溶媒	配合量					
実 施 例	1	LiPF <sub>6</sub>	GBL+EDMP	80:20	EEP	5	10.6	1 秒以内	55	0.5	0.6
	2	LiPF <sub>6</sub>	GBL+TMP	80:20	EEP	5	11.5	1 秒以内	51	0.7	1.1
	3	LiPF <sub>6</sub>	GBL+DEMP	70:30	EEP	5	9.9	1 秒以内	58	0.6	0.5
	4	LiPF <sub>6</sub>	GBL+PDMP	70:30	EEP	10	9.6	1 秒以内	54	1.0	0.8
	5	LiPF <sub>6</sub>	GBL+BDMP	70:30	EEP	10	8.3	1 秒以内	52	0.9	0.8
	6	LiBF <sub>4</sub>	GBL+EDMP	60:40	MEP	5	7.2	1 秒以内	54	0.2	0.3
	7	LiBF <sub>4</sub>	GVL+DEMP	70:30	MEP	5	5.1	1 秒以内	50	0.6	0.8
	8	LiBF <sub>4</sub>	ECL+DEMP	70:30	MEP	5	4.6	1 秒以内	49	0.8	0.6
比 較 例	1	LiPF <sub>6</sub>	EC+DEC	50:50	なし	—	8.3	なし	60	162	165
	2	LiPF <sub>6</sub>	EC+DEC+TMP	60:20:20	なし	—	8.9	1 秒以内	0	—	—
	3	LiPF <sub>6</sub>	EC+DEC+TMP	60:20:20	EEP	5	8.7	1 秒以内	40	21.3	16.7

【0058】

表中の略号の意味は、下記に示した。

- GBL:           γ-ブチロラクトン  
 GVL:           γ-バレロラクトン  
 ECL:           ε-カプロラクトン  
 TMP:           リン酸トリメチル  
 EDMP:          リン酸ジメチルエチル  
 PDMP:          リン酸ジメチルプロピル  
 BDMP:          リン酸ジメチルブチル  
 DEMP:          リン酸ジエチルメチル  
 EEP:           リン酸エチレンエチル  
 MEP:           リン酸エチレンメチル  
 EC:            炭酸エチレン  
 DEC:           炭酸ジエチル

【0059】

【発明の効果】

本発明のリチウム二次電池用電解液は、難燃性（自己消火性）を有し、良好な充放電サイクル特性が得られると共に、電池の熱分解時において熱分解速度が小さく、安全性、信頼性も高い等、本発明は優れた特有の効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の初回充放電曲線を示す図である。

【図 2 a】

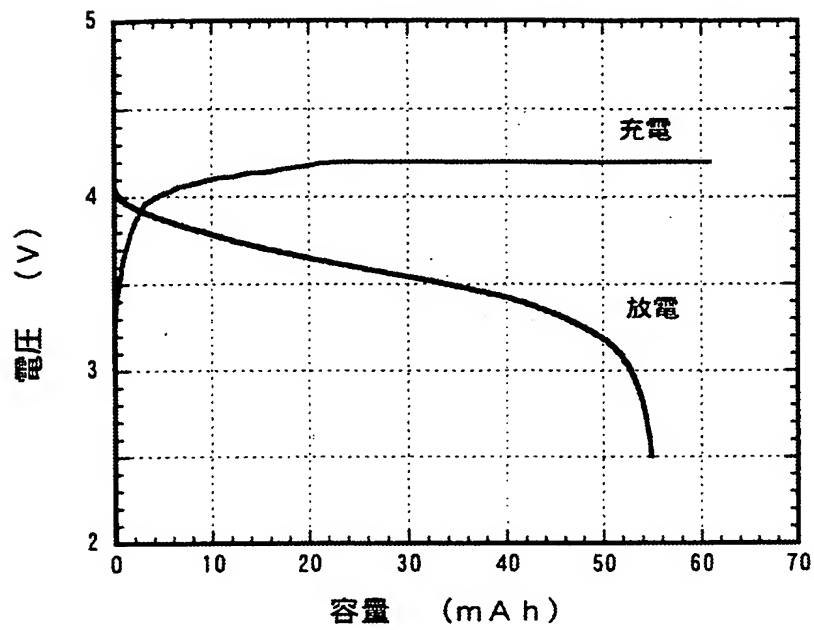
実施例 1 で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の熱安定性（セル温度変化）を示す図である。

【図 2 b】

実施例 1 で調製した電解液を用いて製作した円筒型電池素子の熱安定性（圧力変化）を示す図である。

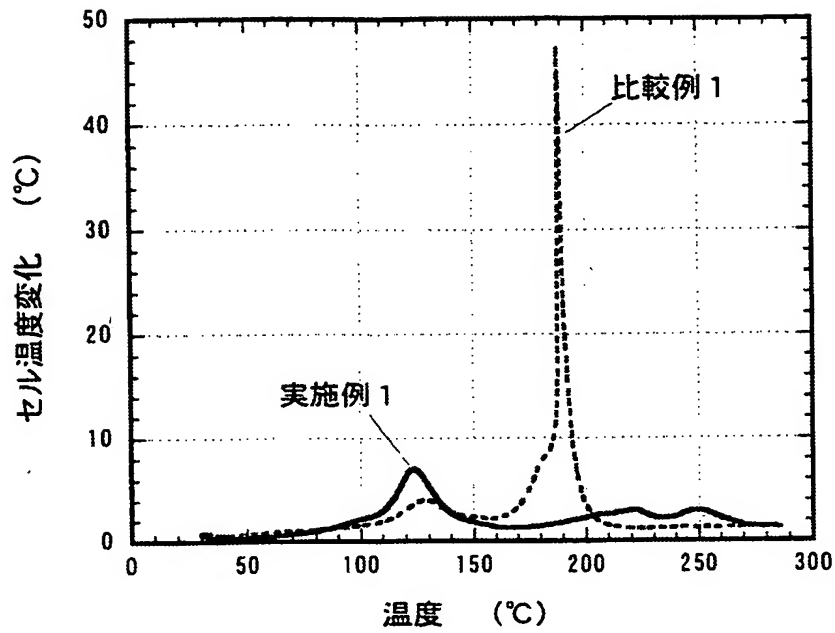
【書類名】 図面

【図 1】

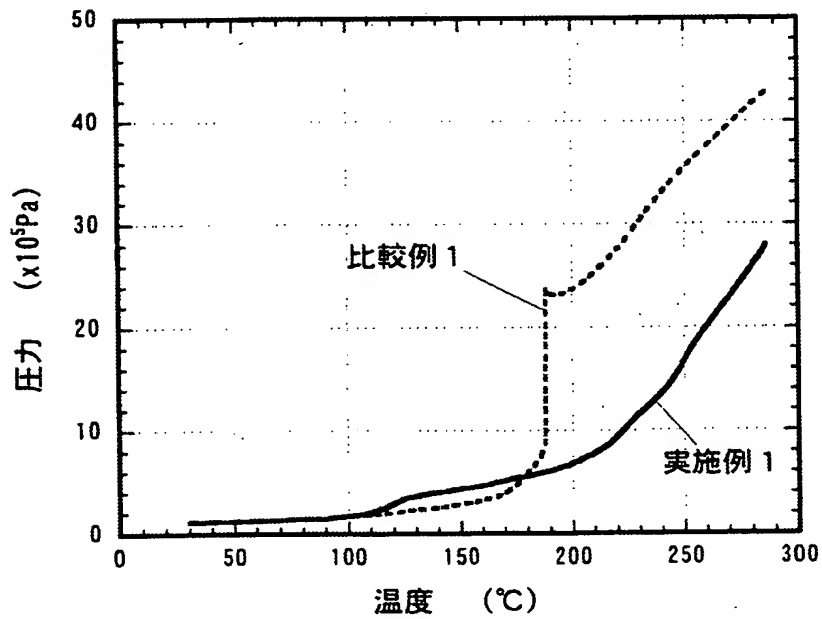




【図 2 a】



【図 2 b】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 リチウム二次電池に最適な電解液として、難燃性（自己消火性）を有し、高い導電率と電気化学安定性を有し、かつ安全性に優れた新規電解液の提供。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出可能な化合物を含む正極；及びリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質物又は化合物、リチウム金属又はリチウム合金から選ばれた材料を含む負極；を少なくとも備えたりチウム二次電池用の、リチウム塩が（a）環状カルボン酸エステルと（b）鎖状リン酸エステルとを含む非水溶媒に溶解され、更に（c）下記一般式（I）：

【化8】



（式中、 $\text{R}^1$ は炭素数2～8のアルキレン基を表し、 $\text{R}^2$ は炭素数1～4の直鎖又は分枝アルキル基及び／又はフッ素置換アルキル基を表す）の環状リン酸エステルを含む非水系電解液、並びにそれを含むリチウム二次電池。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 0 0 0 0 8 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**